

多孔質鉄鋼材料の新製造方法

著者	村上 太一, 葛西 栄輝
雑誌名	東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報
巻	62
号	1/2
ページ	37-45
発行年	2007-03-01
URL	http://hdl.handle.net/10097/40568

多孔質鉄鋼材料の新製造方法

村上太一*¹, 葛西栄輝*¹

New Manufacturing Technology of Iron Based Metallic Foam

BY TAICHI MURAKAMI AND EIKI KASAI

During the last decade, various technologies such as slurry gelating, spacer, sintering, casting and foaming have been developed in the manufacturing iron-based porous and foamed materials. For example, SUS316L foam with porosity of 98% has been manufactured successfully by slurry gelation technology, and manufacture of lotus-type porous stainless steel having unidirectionally aligned pores by casting technology has been reported. On the other hand, foaming technology shows a potential to manufacture iron-based foamed materials with higher strength and a lower cost. In this study, new manufacturing technology of formed iron was investigated by using the formation of CO and CO₂ gas during the reduction of iron oxide. It has been manufactured by using a compact prepared from the blended powders of electrolytic iron, graphite and hematite. The porosity of the product was approximately 50%, which was obtained by heating the compact with Fe-3.1mass%C-1.0mass%Fe₂O₃ at 1553 K.

(Received December 8, 2006)

Keywords: iron foam, reduction gas, foaming agent, porosity

1 はじめに

1.1 多孔質材料

植物の茎にはたくさんの孔があり、栄養や水分の補給路、軽量化、通気、保温など様々な機能を果たしている。また、我々人間の骨格を構成している骨の外殻は緻密骨、中心部は多孔質の海綿骨から構成されているが、この海綿骨が存在することで必要な機械的特性を維持しながら、重量が軽減されている。お天気石として知られる珪藻土にはFig.1に示すように数 μm の穴が開いており、この穴に毛細管現象により水が入り込むため非常に高い調湿性能を示す。これと同様に、調湿材として高い能力も持つゼオライト類はアルミノケイ酸塩のひとつであり、結晶構造中に分子レベルの大きさの孔を持っている[1]。ゼオライトは人工的にも多量に合成され、洗剤用ビルダーとして用いられている。このように自然界では生命活動を行っている植物や動物だけでなく、鉱物に至るまで頭脳的で繊細な設計がなされており、金属材料や無機材料を扱う際にも学ぶべきところは多い。

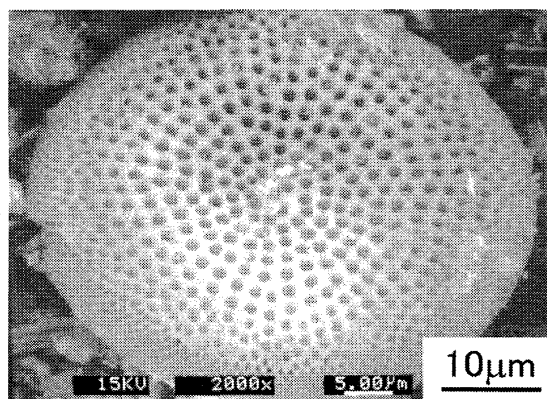


Fig.1 Microstructure of diatomaceous earth.

一方、金属材料はほとんどの用途で展伸材や鋳造材、粉末冶金焼結材といった緻密なものが用いられており、残存している気孔は、材料の機械的性質を著しく損なう有害物として扱われている。一方では、気孔を意図的に多量に発生させ、その形態を制御することにより、高比表面積や軽量性、高断熱性、高エネルギー吸収性などの緻密材にはない優れた特性を持つ材料が得られることも知られている。このような材料の用途は多孔性、巨大表面を利用したフィルターや電極材料、断熱材、衝撃吸収材など多岐にわたっており、既存の金属材料を多孔質化し、付加価値の高い機能性金属材料を開発することは将来にわたり重要である。

*¹ 東北大学多元物質科学研究所

1960 年代に様々な多孔質金属の製造法が提案されたが、大型化しにくく、量産における品質の信頼性にも問題があり、実用化には至らなかった。しかし現在では、発泡法、メッキ法、粉末冶金法、スペーサー法、凝固法、スパッタ堆積法等の製造法が開発され、一部は実用化に至っている。その多くはアルミニウム系材料であり、神鋼鋼線 (株) が製造するアルポラス [2,3]、ドイツのフラウンホフ協会 (FOAMINAL, Advanced Pore Morphology (APM) [4] など) が挙げられる。しかし、これらも価格や、強度などに課題を抱えている。一方、同じ基幹金属材料である鉄鋼系の多孔質材料についての開発事例は少ない。

1.2 鉄鋼系多孔質材料の製造法

ここ 10 年程度の間、鉄鋼系多孔質材料の研究には進展が認められ、様々な方法で広い気孔率範囲の報告がある。それらをまとめ、Table1 に示す。溶液中に金属粉末を混ぜ、凍結させたものを出発材に用いるスラリー凍結法 [5,6]、有機物など低温で揮発する物質をスペーサーとして用いるスペーサー法 [7-9]、粉末やファイバーなどを低密度に成型後に焼成する焼結法 [10,11]、熔融金属からの発泡を促しつつ凝固させる凝固法 [12-15]、熔融金属にガス発生源を投入し発泡させる発泡法 [16,17] などがある。このような方法で形成する気孔には開気孔と閉気孔があり、その径はマイクロからミリオーダーに分布し、最高 98% の高気孔率が得られている。下記に各方法の概要と得られる発泡体の特徴を述べる。

Table1 Manufacturing methods of porous and foamed iron based materials.

Method	Pore type	Materials		Foaming agent	Porosity(%)	Ref.
Slurry	Close	Stainless steel		Hexane	90-98	5
Slurry	Open	Stainless steel	Carbon steel	Orthophosphoric acid	65-80	6
Spacer	Close	Stainless steel		Polystyrene	90	7
Spacer	Open/Close	Stainless steel		PMMA	80-85	8
Spacer	Open/Close	Stainless steel		Poly(methyl methacrylate)	20-70	9
Sinter	Close	Stainless steel	Carbon steel	—	60-65	10
Sinter	Open	Carbon steel		—	65-75	11
Solidification	Close	Stainless steel	Carbon steel	Hydrogen, Nitrogen	10-60	12-15
Foam	Close	Carbon steel		Magnesium/strontium carbonate	35-60	16-17

1.2.1 スラリー凍結法

スラリー凍結法により、高気孔率で閉気孔構造を持つ多孔質体を製造する方法が報告されている [5]。平均粒径 $3\mu\text{m}$ の SUS316L 粉末と発泡剤としてヘキサン、表面活性剤としての洗剤をポリビニルアルコール水溶液に入れ、原料スラリーを調製する。スラリーを成型用の型に注入した後、 10°C で 24 時間以上保持して固化させる。この様に一度スラリーを固化させるため、スラリー凍結法と呼ばれている。その後、 80°C に保持することにより、発泡剤であるヘキサンがガス化して発泡する。得られた前駆体を真空中 1050°C で 30 min 焼結し、発泡体を得る。SUS316L 粉末やヘキサンの添加量を変化させることにより、広い範囲の気孔率と気泡径が得られ、特に気孔率は最大で 98% に達する。一方、気泡径は $0.4\sim 0.9\text{ mm}$ でほぼ一定を保つ。セル壁は 1~2 層の原料粉末層で構成されており、Fig.2 に示すようにその厚さは極めて薄く、 $5\mu\text{m}$ 程度である。短時間の焼結であることとセル壁が薄いことにより、圧

縮変形強度は小さく、エネルギー吸収能はあまり高くないが、断熱材や吸音材として期待される。この方法はステンレス鋼だけでなく、他の金属粉末に適用可能であるが、高い発泡率を得るためには小さな粒径の原料粉末を使用する必要がある、微粉製造コストが課題である。

一方、開気孔構造を持つ多孔質体の製造方法として、以下の方法が報告されている [6]。原料金属粉末を分散剤と共にリン酸溶液に入れると、金属粉末とリン酸が式 (1) のような反応を起こし、リン酸メタルが生成する。



同時に水素ガスが発生し、スラリーが発泡する。これを十分乾燥した後、還元雰囲気にて 1120~1250℃で焼結することにより、発泡体を製造できる。焼結時に発泡体は 10~20% 収縮するが、得られる気孔率は 80% 程度と比較的高い。ただし、リン酸メタルがガラス相として残存するため、機械的特性に悪影響を及ぼす可能性が指摘できる。

1.2.2 スペーサー法

スペーサー法もスラリー凍結法と同様有機物を添加する方法であるが、気孔形成のためのスペーサーとして用いており、その形状が気泡形状に直接的に影響を及ぼす。このため、特徴的な多孔質体を得られる。

閉気孔構造を持つものとして 3 次元のハニカム構造を実現した多孔質体製造に関する報告がある [7]。スペーサーとして発泡ポリスチレンを用い、その周囲に外装材として SUS316L 粉末と有機バインダーを吹き付け、前駆体としたものである。その後、熱処理によりスチレンをガス化し、外装材を変形させて Fig.3 に示すハニカム構造を形成させる。その後、水素雰囲気において 1250℃で 60 min の焼結を行い、気孔率 90% の多孔質体を得る。この場合、スペーサー材の径および吹き付け厚みが気孔率を決める主要なパラメータとなる。さらに、発泡ポリスチレンに被覆する厚みと発泡時の流動性を変えることにより、中空球を製造する方法も提案されている [8]。

一方、スペーサーに平均粒径が 10 と 50μm のポリメタクリル酸メチル (PMMA) を用いた方法も報告されており [9]、気孔率が 20~70% の多孔質体を得られている。スペーサーの添加量により開気

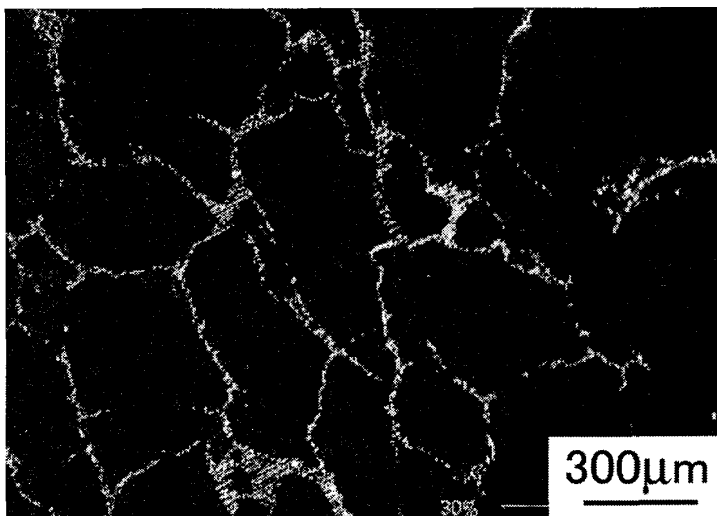


Fig.2 Bicolor image of SUS316L foam manufactured by the slurry gelation technology.

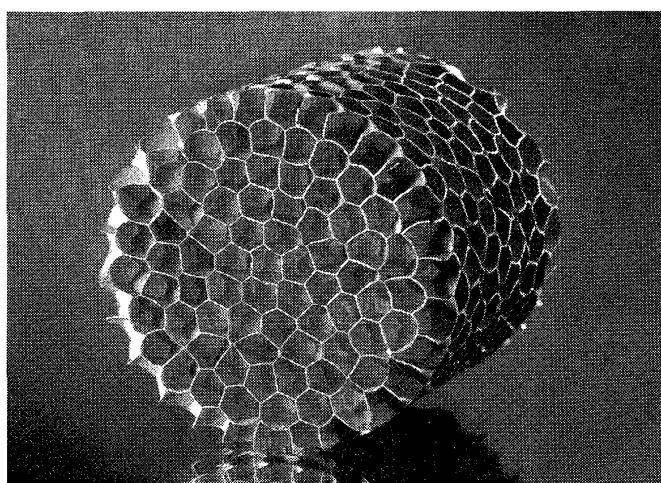


Fig.3 Three dimensional metallic honeycomb structure made of SUS316L powder.

孔と閉気孔の制御が可能であるが、通常の短時間の焼結では粉末間のネック部が多く残存し、低強度である。

スパーサー法では PMMA や発泡ポリスチレンなどの有機物を用いるため、一般的に高コストである。したがって、高機能の付与が必要とされる

1.2.3 焼結法

前駆体に内在する気孔を焼結後にも残存させる方法であり、通常、得られる気孔のほとんどは開気孔である。原料形状は様々であり、例えば、ファイバーを原料とした焼結材に関する報告がある [10]。磁気で方向をそろえたファイバーをダイスに入れ、放電プラズマ焼結により 1140 °C 程度で 15 min 処理をして、気孔率が 75% 程度の多孔質体を得られている。気孔を残存させる必要があるため、ファイバー間の結合は弱く、強度が低いが、ファイバーの方向を揃えていることから、機械的および熱的特性に顕著な異方性が現れる。

前述した中空球の多孔質体の場合、球同士の接合強度が比較的小さい。そこで、中空球を型に充填した後、その隙間を鉄と黒鉛の混合粉で埋め、段階的に昇温後に 1200 °C で保持する試みが報告されている [11]。60% 程度の気孔率が得られているが、これは中空球内部の気孔の残存によるものであり、かなり均一な気孔径を持つ多孔質体が製造可能とされる。

1.2.4 凝固法

凝固法ではロータス型ポーラス金属が知られている [12]。ロータス型ポーラス金属は凝固時に生じるガスの液相と固相中の溶解度差を利用した多孔質金属の製造方法であり、鉄だけでなく、銅、マグネシウム、チタン、シリコン、ニッケルなど様々な金属に適用でき、さらにそれらの合金やアルミナなどのセラミックスの製造も可能である。特徴はその気泡形状であり、高圧水素や窒素雰囲気下で一方向凝固による製造を行っており、直径が数 μm から数十 mm までの気泡が一方向に生成し、さらに高いアスペクト比を持つ。そのため、強度などの機械的特性、熱や電気の伝導特性に異方性が現れ、ポーラ

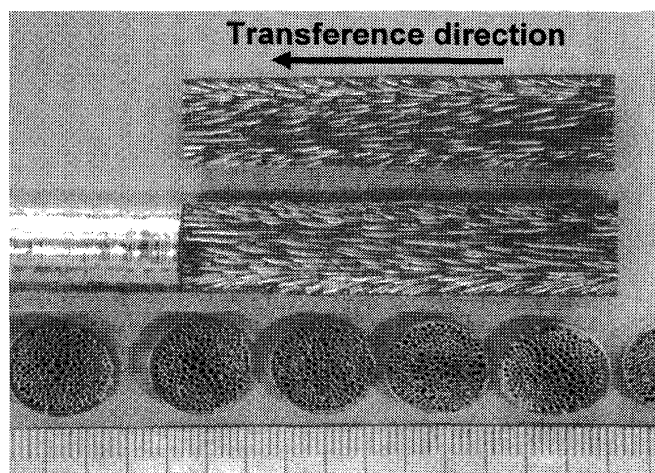


Fig.4 Cross-section of Lotus-type porous stainless steel.

ス鋼ではヒートシンクとして [13]、ポーラス炭素鋼では制振性を備えた構造材料として [14]、ポーラスステンレスやチタンでは生体材料として [15] の用途が期待されている。Fig.4 に SUS304L の棒材を原料として窒素雰囲気下で製造したロータス型ポーラスステンレス鋼の断面図を示す。気孔率はおおよそ 40% であり、気孔径は 0.3 mm である。写真では、棒材の長手方向に一樣に伸びた気孔形状が確認できる。ただし、高圧下での凝固が必須であり、大量生産に課題が残されている。

1.2.5 発泡法

熔融金属中に発泡剤を添加し、ガスを発生させることにより多孔質体を製造する方法であり、鉄に関してはひとつのグループからの報告がある [16,17]。発泡剤として、分解温度がそれぞれ 1290 °C と 1310 °C である MgCO_3 および SrCO_3 を使い、鉄粉、2.5mass% 黒鉛、0.2mass% 発泡剤を混合、成型し、30 °C/min の速度で 1300 °C まで昇温、保持後に冷却することで多孔質体を得た。Fig.5 に得ら

れた多孔質体の断面写真を示す。多孔質体の気孔率は発泡剤に MgCO_3 を使った場合は 60%, SrCO_3 では 35% であった。気孔サイズ分布は前者の方が均一であったと報告されている。さらに、粉末の混合方法や発泡時間などの影響が調査されている。得られた多孔質体は炭素濃度が高く、セメントタイトで分断された球状のパーライト組織を呈しており、衝撃吸収材には適さない脆い材料であるが、大気中 950 °C で 1 h の熱処理を施すことにより、改善できる。しかし、炭素濃度が 2.5% 程度の場合しか良好な発泡体を得られないこと、変形時の破壊の起点になると考えられる MgO や SrO などの酸化物が材料中に残留することなどの問題点が指摘できる。

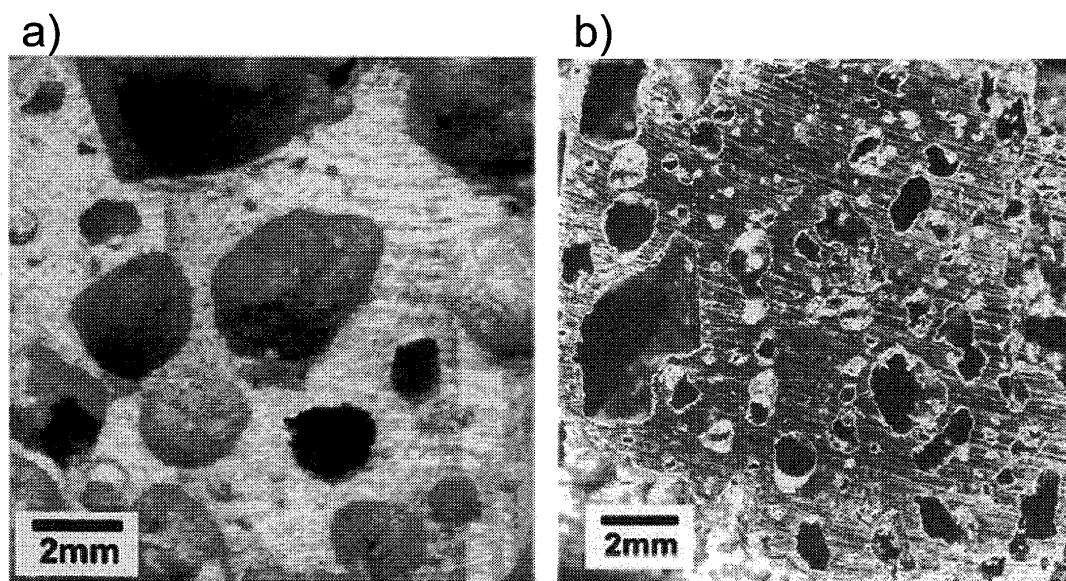


Fig.5 Cross-section of iron foam manufactured by a) MgCO_3 and b) SrCO_3 as foaming agent.

1.3 本研究の目的

以上、これまで多くの方法で様々な形態の多孔質体の製造が試みられ、スパーサー法などで製造する超高発泡率の多孔質体やロータス型のような高アスペクト比の気孔を持つ多孔質体など、優れた材料も開発されている。

しかし、比較的低コストで大量生産が期待できる発泡法による高品質な多孔質鉄鋼材料の開発は、従来行われていない。これは、主に優れた発泡剤がないことに起因している。そこで、本研究では発泡法での製造を前提とし、鉄鋼材料に適用できる新たな発泡剤を開発することを目的とした。破壊の起点となるような酸化物などの析出物を残留させず、かつ製造温度や材料組成の自由度が高いプロセス原理の提案が目標である。これらを同時に達成可能な発泡原理として、炭材による酸化鉄の還元時に発生する CO および CO_2 ガスの利用に着目する。酸化鉄を利用することで、様々な炭素含有量、すなわち液相線温度での発泡が期待できる。ここでは、鉄粉、黒鉛粉および酸化鉄粉からなる混合粉末を原料として発泡鉄の製造実験を行った結果を報告する。

2 実験

2.1 発泡原理

本方法において高い発泡率を得るためには、金属熔融後の急激な発泡ガスの発生と、ガスを閉じ込めセル構造を維持するための高粘性融体の生成が必要である。ここでは、高粘性融体下での発泡を実現するために、液相単相に比較して高い粘性（構造粘性）を持つ固液共存領域での発泡を狙いとした。本実験で用いる発泡機構の模式図を Fig.6 に示す。電解鉄、黒鉛、酸化鉄それぞれの粉末を混合、冷間プレスで型成形した発泡前駆体を加熱する。温度が共晶点（鉄-炭素 2 元系の場合：1426 K）を越えると、電解鉄と黒鉛が反応し、熔融が開始する。還元剤である炭素を含む生成した鉄-炭素融体が酸化鉄と接触することにより、式 (2) に示す還元反応が急速に進行し、発泡ガスである CO や CO₂ ガスが大量に発生し、発泡体の製造が可能であると考えている。



2.2 実験方法

発泡体製造原料として、平均粒径がそれぞれ 50, 20 および 1 μ m の電解鉄粉、黒鉛粉末および Fe₂O₃ 粉末を使用した。黒鉛を 3.1mass%, Fe₂O₃ を 1.0mass% 添加した電解鉄粉末をブレンダーにて混合した後、冷間プレス圧力を 180 MPa として直径 14 mm のタブレットを作製した。その後、タブレットの上面および側面にカーボンペーストをおよそ 0.1g 塗布した。

このように調製したタブレット試料を同径の純鉄ディスク上に設置し、Ar ガス雰囲気にて Fig.7 に示す加熱パターンにより高周波誘導炉を用いて昇温した。鉄-炭素 2 元型共晶

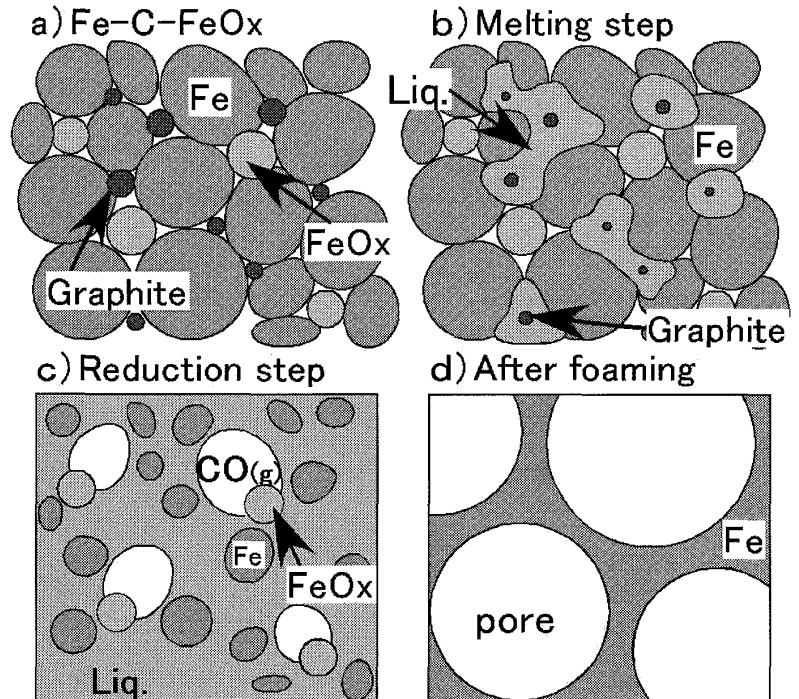


Fig.6 Schematic diagram of foaming model using iron, graphite and iron oxide powders.

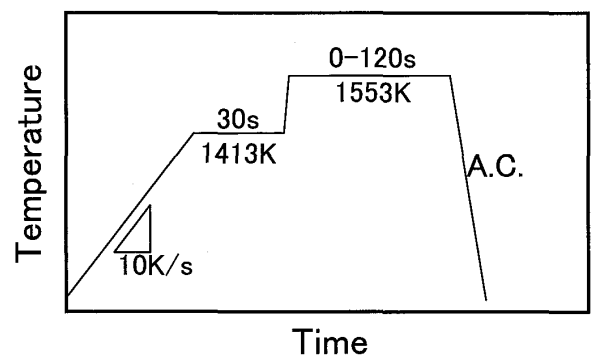


Fig.7 Schematic diagram of heating profile.

温度以下である 1413 K で一度保持する 2 段階の昇温パターンは、急速昇温によってタブレット試料内部に大きな温度分布が発生するのを防ぐためのものである。温度制御用の熱電対は、タブレット試料直下の鉄製ディスクに設置した。タブレット試料と鉄製ディスクの温度差をあらかじめ測定しておくことにより、試料温度を補正した。目的温度で所定時間保持した後、試料を空冷し、発泡体を得た。得られた発泡体は断面の組織観察を行い、画像解析により気孔率と平均気泡径を測定した。

3 結果および考察

Fig.8 にタブレット試料の昇温および保持に伴う気孔率の時間変化を加熱パターンと共に示す。タブレット試料の見かけ密度が低く、効率的な高周波誘導加熱が行われなかったことにより、試料温度は実測値より少し遅れて変化した。試料温度が 1413 K から 1553 K に変化する際の気孔率変化は小さいが、目的温度に達した後は上昇し、約 80 s 後に 50% 程度の最大値を示した後、減少した。

各保持時間で得られた断面マクロ組織の二値化図を Fig.9 に、ミクロ組織を Fig.10 に示す。白色部が気孔に相当する組織である。共晶温度に達するまでは、グラファイトによる鉄への浸炭が起こらず液相が出現しないため、形状や組織に変化は見られない。急速加熱して 1553 K に保持した後、30 s までは Fig.9-(a) に示すように、変形は起こらず、原料の鉄粉末

の粒界が観察された。この時点では、鉄の浸炭による溶融反応が十分進行していないものと考えられる。Fig.9-(b) および Fig.10-(b) には、1553 K で 60 s 保持後の試料断面のマクロおよびミクロ組織をそれぞれ示す。試料は膨張を開始し、発泡体組織を呈しており、ミリオーダーの気孔が観察される。さらに保持時間を延長すると、発泡が進行し、(c) に示すように気孔の凝集により生じた巨大な空隙が観察される。以上の結果から、保持時間は極めて重要な制御因子であることが確認できる。また、発泡後の収縮開始直前に加熱を終了することで、最も高い気孔率の発泡体を得られることが分かった。

4 結論

鉄鋼系多孔質材料の製造法は様々あり、優れた特徴を持つ材料が開発され始めている。研究開発の進展により、さらに優れた特性を持つ多孔質材料の製造技術の確立が期待できる。本研究では、鉄鋼材料に関して酸化鉄を発泡剤とした新しい発泡鉄の製造が可能であることを明らかにし、安価な原料で高強度な材料の製造が可能であることを示した。しかし、現状では低気孔率、気泡の不均一性など克服すべき課題が多く残っている。発泡ガス発生挙動とその際の融体粘性を精密に制御することができれば、これらの課題は克服できると考えられるが、発泡剤の粒径や組成、発泡温度などプロセスパラメータの最適化が必須である。また、増粘剤添加に関しても様々な可能性が考えられる。一方、アルミニウム系発泡体の製造に用いられる TiH_2 のような発泡材とは異なり、本法では還元剤の供給量制御による発泡温度の変化が可能であるため、鉄-炭素系に限らず、ステンレス鋼やニッケル基合金など他の材料に対する応用も期待できる。

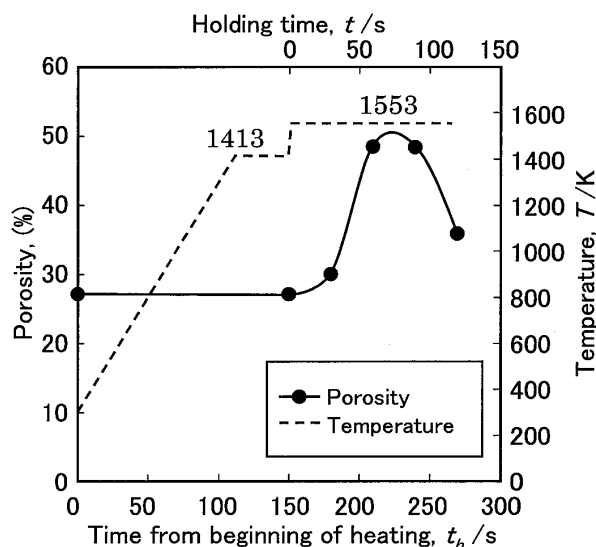


Fig.8 Porosity change of the Fe-3.1%C-1%Fe₂O₃ sample with time.

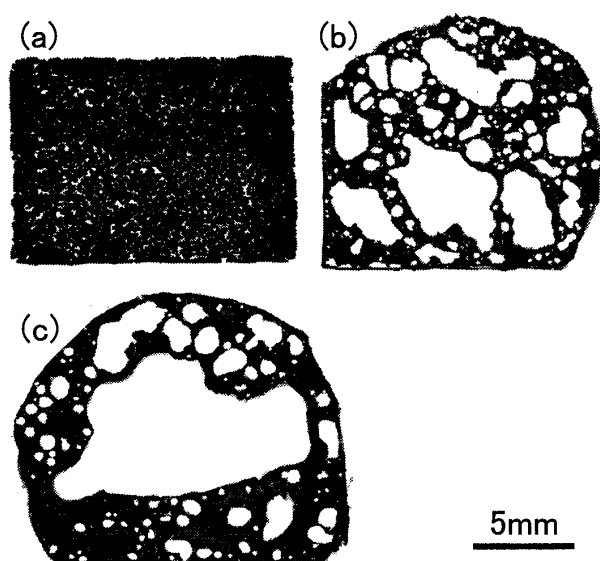


Fig.9 Bicolor images of foams obtained by heating at 1553K for (a) 30, (b) 60 and (c) 90s.

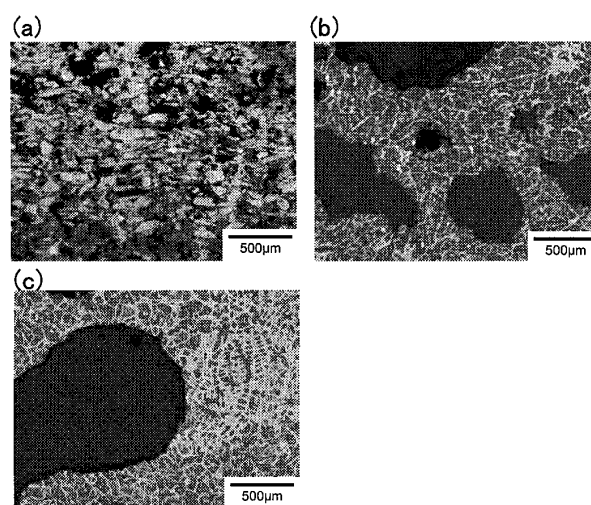


Fig.10 Microstructures of foams with Fe-3.1%C-1.0%Fe₂O₃ obtained by heating at 1553K for (a) 30, (b) 60 and (c) 90s.

文献

- [1] Y. Sugano, R. Sahara, T. Murakami, T. Narushima, Y. Iguchi, and C. Ouchi. *ISIJ International*, Vol. 45, p. 937, 2005.
- [2] T. Mukai, H. Kanahashi, T. Miyoshi, M. Mabuchi, T.G. Nieh, and H. Higashi. *Scripta Materialia*, Vol. 40, p. 921, 1999.
- [3] T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama, and A. Kitahara. *Advanced Engineering Materials*, Vol. 2, p. 179, 2000.
- [4] K. Stobener, J. Baumeister, and G. Rausch. *Porous Metals and Metal Foaming Technology*, p. 157. 2005.
- [5] T. Shimizu and K. Matsuzaki. *Porous Metals and Metal Foaming Technology*, p. 191. 2005.
- [6] S. Angel, W. Bleck, P.F. Scholz, and T. Fend. *Steel Research International*, Vol. 75, p. 483, 2004.
- [7] M. Reinfried, U. Waag, G. Stephani, and B. Kieback. *Porous Metals and Metal Foaming Technology*, p. 161. 2005.
- [8] O. Andersen, U. Waag, L. Schneider, G. Stephani, and B. Kieback. *Advanced Engineering Materials*, Vol. 2, p. 192, 2000.
- [9] K. Nishiyabu, S. Matsuzaki, K. Okubo, M. Ishida, and S. Tanaka. *Materials Science Forum*, Vol. 492-493, p. 765, 2005.
- [10] Y. Chino, K. Sassa, Y. Yamada, M. Hakamada, M. Mabuchi, and S. Asai. *Porous Metals and Metal Foaming Technology*, p. 333. 2005.
- [11] A. Rabiei, L. Vendra, N. Reese, N. Young, and B. Neville. *Porous Metals and Metal Foaming Technology*, p. 369. 2005.
- [12] H. Nakajima, T. Ikeda, and S.K. Hyun. *Advanced Engineering Materials*, Vol. 6, p. 377, 2004.

- [13] T. Ogushi, H. Chiba, and H. Nakajima. *Porous Metals and Metal Foaming Technology*, p. 27, 2005.
- [14] M. Kashiwara, S.K. Hyun, H. Yonetani, T. Kobi, and H. Nakajima. *Scripta Materialia*, Vol. 54, p. 509, 2006.
- [15] Y. Higuchi, Y. Ohashi, and H. Nakajima. *Advanced Engineering Materials*, Vol. 8, p. 907, 2006.
- [16] C. Park and S.R. Nutt. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 288, p. 111, 2000.
- [17] C. Park and S.R. Nutt. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 297, p. 62, 2001.